

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-117061

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

C03C 17/00

C23C 14/14

G02B 5/00

G02B 5/20

(21)Application number : 09-278456

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 13.10.1997

(72)Inventor : KUBOI TAKESHI

UENO TOMONORI

OONO TAKEHIRO

(54) THIN FILM FOR BLACK MATRIX, AND TARGET FOR FILM FORMATION FOR BLACK MATRIX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a thin film for black matrix, combining excellent optical properties and corrosion resistance and capable of using as a substitute for chromium, and also to provide a target for film formation for the above purpose.

SOLUTION: This thin film for black matrix has a composition consisting of, by weight, 0.5-60% Cu, 0.1-25% Ti, and the balance essentially Ni or further containing $\leq 0.5\%$ B. This thin film for black matrix can be obtained by using a target having a composition consisting of, by weight, 0.5-60% Cu, 0.1-25% Ti, and the balance essentially Ni or further containing $\leq 0.5\%$ B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-117061

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 2 3 C 14/34		C 2 3 C 14/34	A
C 0 3 C 17/00		C 0 3 C 17/00	
C 2 3 C 14/14		C 2 3 C 14/14	D
G 0 2 B 5/00		G 0 2 B 5/00	B
5/20	1 0 1	5/20	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-278456	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月13日	(72) 発明者	久保井 健 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社冶金研究所内
		(72) 発明者	上野 友典 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社冶金研究所内
		(72) 発明者	大野 丈博 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社冶金研究所内

(54) 【発明の名称】 ブラックマトリクス用薄膜およびブラックマトリクス成膜用ターゲット

(57) 【要約】

【課題】 クロムに代わることができる優れた光学特性および耐食性を兼ね備えたブラックマトリクス用薄膜およびそのための成膜用ターゲットを提供する

【解決手段】 本発明は、Cu 0.5～60wt%、Ti 0.1～25wt%、あるいはさらにBを0.5wt%以下含有し、残部が実質的にNiからなるブラックマトリクス用薄膜である。上述した本発明のブラックマトリクス用薄膜は、Cu 0.5～60wt%、Ti 0.1～25wt%、あるいはさらにB 0.5wt%含有し残部が実質的にNiからなるターゲットを用いて得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 CuO 、5～60wt%、 TiO_2 、1～25wt%、残部が実質的にNiからなることを特徴とするブラックマトリクス用薄膜。

【請求項2】 Bを0.5%以下含有させることを特徴とする請求項1に記載のブラックマトリクス用薄膜。

【請求項3】 CuO 、5～60wt%、 TiO_2 、1～25wt%、残部が実質的にNiからなるブラックマトリクス成膜用ターゲット。

【請求項4】 Bを0.5%以下含有させることを特徴とする請求項1に記載のブラックマトリクス成膜用ターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶やプラズマディスプレイなどの表示装置に用いられる遮光膜であるブラックマトリクス用薄膜およびブラックマトリクス成膜用ターゲットに関する。

【0002】

【従来の技術】液晶やプラズマディスプレイなどでは、光源からの光を赤、青、緑の色材を透過させることにより、カラー表示を可能とする部材としてカラーフィルタが使用されている。このカラーフィルタには、コントラストの向上や色材の混色防止を目的としてガラス基板などに遮光膜が形成されている。この遮光膜は、一般的にブラックマトリクスと呼ばれている。ブラックマトリクスの特性で最も重要な特性は光学特性である。光学特性としては、光源からの必要のない光を十分に遮蔽することと、表示側で反射率が高いと外部からの反射光が表示画像のコントラストを低下させるので反射率を低くすることの2点が主として要求される。

【0003】このブラックマトリクスは、スパッタリング法で成膜を行い、フォトリソグラフィ法によりパターンニングする製造方法により形成するのが主流である。また、特開平8-220326号公報に記載されるように、ブラックマトリクスには、金属クロム、酸化クロム、モリブデン、カーボンなどが用いられるが、金属クロムおよび酸化クロムが遮光性、成膜性などから好適であるとされている。

【0004】ブラックマトリクス形成後は、たとえば以下の工程によりカラーフィルタが製造される。まず、パターンニングされたブラックマトリクスを有するガラス基板に色材を形成する。この工程はブラックマトリクスが形成されているガラス基板上に、着色樹脂をスピン塗布し、その上にポジレジストをスピン塗布する。その状態でマスクを介して露光し、現像によりポジレジストをパターンニングして、アルカリ水溶液などを用いてエッチング加工を行い着色樹脂をパターンニングする。その後酸性水溶液、温水を用いた洗浄と有機溶液によりポジレジストの剥離を行う。カラーフィルタの場合は、赤、緑、青

の3種類の色材膜を形成する必要があるので、上述の工程を3回繰り返す。さらに保護膜を塗布し、最後にITO透明電極膜を形成してカラーフィルタの完成となる。

【0005】上述した製造方法はフォトリソグラフィ法であり、種々のカラーフィルタ製造方法が提案されている中の1つである。しかし、多くの製造方法では、ブラックマトリクスをエッチング加工で形成するため、ブラックマトリクスには特定のエッチング液に対してエッチング性が要求される。一方で、色材膜を形成する際などに、ブラックマトリクスがアルカリや酸性溶液などに触れるので、ブラックマトリクスにはある程度の耐食性が製造上要求される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来使用されているクロム膜は、反射率が低く、かつ光を透過しにくい膜となり、ブラックマトリクスとして非常に良い光学的特性を有する。また、クロムは上述した色材膜を形成する際などに使用される腐食性溶液に対して優れた耐食性も合わせ持っている。しかし、クロムは、ブラックマトリクスのエッチング加工を行う際に6価クロムが発生するために、環境問題上、好ましくないことが指摘されている。このような問題から、クロムに代えてモリブデンや樹脂によってブラックマトリクスを形成することも検討されているが、十分に光学的特性と耐食性と加工精度を兼ね備えるに至っていない。本発明の目的は、クロムに代わることができる優れた光学特性および耐食性を兼ね備えたブラックマトリクス用薄膜およびそのための成膜用ターゲットを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の問題に鑑み、種々の検討を行った。その結果、Ni-Cu-Ti系という従来にない合金系の薄膜で、クロムと同等の光学的特性と特定の腐食液に対する耐食性を合わせもつブラックマトリクスが得られることを見いだした。すなわち本発明は、 CuO 、5～60wt%、 TiO_2 、1～25wt%、残部が実質的にNiからなるブラックマトリクス用薄膜である。本発明においては、上記組成にさらにBを0.5wt%以下添加することにより、耐食性をさらに向上することができる。

【0008】上述した本発明のブラックマトリクス用薄膜は、 CuO 、5～60wt%、 TiO_2 、1～25wt%、あるいはさらにB0.5wt%含有し、残部が実質的にNiからなるターゲットを用いて得ることが可能である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の重要な特徴は、上述したように、NiへのCuの含有により、反射率を低下させ、かつ光学濃度を増加させることができ、さらにNi-Cu合金にTiを含有させることにより、光学特性を損なうことなく、耐食性を向上できることを見いだした

ことである。そして、具体的な組成として、ニッケル (Ni) に銅 (Cu) 0.5~60wt%とチタン (Ti) を0.1~25wt%、あるいはさらにホウ素 (B) 0.5wt%以下含有させた新しい合金系を提案するものである。本発明は、Ni、Cu、Ti、Bを組み合わせたものであるため、Crのような有害物質を発生しないという利点がある。

【0010】本発明において、Niはブラックマトリクスとしての基本的な光学特性を得るための基本元素である。また、Niは不動態膜の形成により基本的な耐食性を確保するものである。本発明においては、上述したNiをベースとして、Cuを必須として含有させるものである。Cuは、純Niの持つ高い反射率を低減し、ブラックマトリクスとしての光学特性を改善するとともに、Niに固溶することにより、耐食性をも改善する元素である。Cuの含有量が60wt%を越えると、耐食性が逆に低下するので、本発明においては60wt%以下に規定した。また、Cuの含有量が0.5wt%未満では、光学特性の改善効果が少なく、耐食性改善の効果も少ないため、0.5wt%以上と規定した。より好ましい範囲は、10~40wt%である。

【0011】Ni-Cuの複合により、ブラックマトリクスの基本的な光学特性と耐食性は確保できるが、本発明者の検討によれば、耐食性という点においては、まだ十分ではなかった。そこで、本発明者はさらに、第3の元素としてTiを選択した。Tiは、上述したNiとCuの組み合わせによる基本的な光学特性を損なうことなく、耐食性を向上する元素である。Tiが耐食性を向上させるのは、Niが形成する不動態膜を強化するためと考えられる。Tiは、0.1wt%以上含有させると耐食性向上の効果が認められる。しかし、25wt%を越えて含有させると、TiNi₂などの金属間化合物が生成し、多相になり耐食性が低下する。ただし、スパッタリングにより成膜を行った場合は、平衡状態よりも多くのTiをNi-Cuの母相が固溶できるために、25wt%以下のTiを含有では金属間化合物の析出は少なく、耐食性向上の効果がある。より好ましいTi量は、1~10wt%である。

【0012】本発明において、Bは有力な添加可能元素である。Bは、薄膜にあって結晶粒界などの欠陥部分に濃化して、欠陥部分の耐食性を改善する。すなわち、不動態膜の強化による耐食性を向上するTiとは、異なる作用により耐食性を改善するという点で基本的な光学特

真空溶解 - 熱間加工：加熱温度1000℃、仕上げ厚さ30 [mm]

- 冷間圧延：仕上げ厚さ8 [mm] - 焼鈍 800℃×1時間

- 加工：仕上げ厚さ5 [mm]

得られたターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタリング装置により、コーニング社製#7059ガラス基板に、約100nmの膜厚の薄膜を成膜した。表2に得られた膜の組成を示す。表3に光学的特性、表4に耐

* 性への影響を最小限として耐食性を一層高めることが可能である。Bの添加量が多すぎると、結晶粒界に濃化しすぎて逆に耐食性を劣化してしまう。本発明においては、Ni-Cu系にあっては、0.5wt%以下の添加であれば、耐食性の改善効果が認められたので、0.5wt%以下の添加と規定した。より好ましくは、0.1wt%以下、さらに望ましくは、0.001~0.02wt%の範囲である。

【0013】本発明のブラックマトリクス用薄膜に求められる光学的特性は、反射率と光学濃度で評価することができる。反射率は、たとえば特定波長の光を薄膜に特定角度で入射させ、反射する光を測定することで評価する。また、光学濃度は透過光の減衰量を示す値であり、光学濃度 $D = -\log(I/I_0)$ で表すことができる。Iは透過光の強度、I₀は入射光の強度である。すなわち、この光学濃度の数値が高いほど光を遮蔽している。反射率が高いほど光学濃度も高くなるが、反射率が高いと、画像のコントラストを低下させる。したがって、できるだけ反射率が低く、光学濃度が高いことがブラックマトリクスとして有利な材料である。

【0014】上述したブラックマトリクス用薄膜は、たとえば、スパッタリング、イオンプレーティング、メッキ等の方法により製造することが可能である。特にターゲットを使用したスパッタリング法の適用は、サブミクロンオーダーの膜厚の薄膜を、乾式で得られるという利点がある。本発明者が検討したところによると、上述した膜組成に対応する組成のターゲットをスパッタリング用ターゲットとして使用することにより、ほぼターゲット組成に一致した薄膜が得られることを確認した。すなわち、本発明のブラックマトリクス用薄膜を得ようとする場合、膜組成に一致したスパッタリング用ターゲットを使用することができる。ターゲットとしては、溶製材、粉末冶金材いずれであっても良いが、成分のばらつきを抑えるためには、NiとCuが固溶したターゲットであることが好ましい。また、特に、ブラックマトリクス用としては、ターゲットサイズが大きいため大型化に有利であり、コスト的にも低くし易い溶製材が好ましい。

【0015】

【実施例】本発明の実施例を以下に示す。まず、以下に示す工程により表1に示す組成のブラックマトリクス成膜用ターゲットを製造した。

食性の評価結果を示す。

【0016】

【表1】

試料No	ターゲットの化学組成 (%)						備 考
	Cr	Ni	Cu	Ti	Mo	B	
1	—	98.9	0.5	0.6	—	—	本発明
2	—	84.2	5.6	10.2	—	—	本発明
3	—	79.6	15.2	5.2	—	—	本発明
4	—	62.5	30.2	7.3	—	—	本発明
5	—	29.6	50.1	20.3	—	—	本発明
6	—	40.5	58.6	0.9	—	—	本発明
7	—	38.3	60.6	1.1	—	—	比較材
8	—	59.2	15.2	25.6	—	—	比較材
9	—	80.1	19.9	—	—	—	比較材
10	—	78.7	15.1	6.2	—	0.0005	本発明
11	—	78.5	14.9	6.6	—	0.0057	本発明
12	—	78.8	15.0	6.2	—	0.01	本発明
13	—	78.2	14.9	6.8	—	0.12	本発明
14	—	78.6	15.2	5.7	—	0.49	本発明
15	100	—	—	—	—	—	従来材
16	—	—	—	—	100	—	比較材

【0017】

* * 【表2】

試料No	膜の化学組成 (wt%)						備 考
	Cr	Ni	Cu	Ti	Mo	B	
1	—	99.0	0.5	0.5	—	—	本発明
2	—	84.2	5.7	10.6	—	—	本発明
3	—	79.6	15.1	5.3	—	—	本発明
4	—	61.8	30.7	7.5	—	—	本発明
5	—	29.6	49.9	20.3	—	—	本発明
6	—	40.5	58.5	0.9	—	—	本発明
7	—	38.3	60.7	1.6	—	—	比較材
8	—	59.2	15.1	25.8	—	—	比較材
9	—	80.1	19.9	—	—	—	比較材
10	—	78.7	15.2	6.1	—	0.0005	本発明
11	—	78.4	15.0	6.6	—	0.0058	本発明
12	—	78.6	15.1	6.3	—	0.01	本発明
13	—	77.7	14.9	6.3	—	0.13	本発明
14	—	78.5	15.4	5.6	—	0.48	本発明
15	100	—	—	—	—	—	従来材
16	—	—	—	—	100	—	比較材

【0018】

【表3】

光学的特性の評価

試料No	反射率 (%)	光学濃度	膜厚 (Å)	総合評価	備考
1	58	4.22	997	○	本発明
2	58	4.31	990	○	本発明
3	54	4.44	993	○	本発明
4	53	4.39	1003	○	本発明
5	58	4.41	1002	○	本発明
6	55	4.25	1002	○	本発明
7	56	4.19	993	○	比較材
8	57	4.23	1012	○	比較材
9	59	4.17	1006	○	比較材
10	54	4.43	993	○	本発明
11	55	4.46	997	○	本発明
12	54	4.44	995	○	本発明
13	55	4.49	1001	○	本発明
14	55	4.40	996	○	本発明
15	53	4.49	1010	○	従来材
16	59	4.11	1031	○	比較材

【0019】

* * 【表4】

耐食性の評価

試料No	光学濃度の変化量		総合評価	備考
	水酸化カルシウム	硫酸		
1	0.00	0.05	○	本発明
2	0.00	0.04	○	本発明
3	0.00	0.01	○	本発明
4	0.00	0.00	○	本発明
5	0.00	0.02	○	本発明
6	0.00	0.07	○	本発明
7	0.00	0.13	×	比較材
8	0.00	0.21	×	比較材
9	0.00	0.12	×	比較材
10	0.00	0.01	○	本発明
11	0.00	0.00	○	本発明
12	0.00	0.00	○	本発明
13	0.00	0.01	○	本発明
14	0.00	0.02	○	本発明
15	0.00	0.00	○	従来材
16	剥離	剥離	×	比較材

【0020】ところで、光学的特性は600nmの波長で評価した。反射率は、5度の入射角で測定し、光学濃度は膜に対して光を垂直に入射させ、透過光を測定することで評価した。耐食性の評価方法としては、アルカリ溶

液としては10wt%の水酸化カルシウム水溶液を用い、酸性溶液は10wt%硫酸水溶液を用い、それぞれの水溶液に常温で10分間浸漬して、浸漬前後での光学濃度の変化量で評価した。これは、光学濃度は膜厚と材

質に依存するので、耐食試験の前後で光学濃度の変化は薄膜の厚み変化あるいはごく表層の化学的な変質によって変化するため、耐食性の評価として使用できるからである。

【0021】表1と表2を比較するとわかるように、ほぼターゲットと同じ組成の薄膜を得ることができたことがわかる。また、表3から分かるように、No. 1～No. 14のNi-Cu系およびNo. 16のMoは、光学的特性においては、従来から用いられるNo. 15のCrと同等の結果となった。一方、表4の耐食性の評価

から分かるように、No. 16のMoの薄膜はアルカリ性の水酸化カルシウム水溶液と酸性の硫酸水溶液の両方で剥離する程強く腐食され好ましくないことがわかる。【0022】また、Ni-Cu-Ti系では本発明品の組成範囲である試料No. 1～6、ではCrと同程度の耐食性を示す。特に、Tiが好ましい範囲にあるNo. 4ではCrと同じ値であり、No. 3でも殆ど同じ値となる。しかし、本発明品の範囲のCu含有量を越えているNo. 7では、耐酸性が劣化することが分かる。ま

た、本発明品の範囲のTi含有量を越えているNo. 8でも耐酸性が低下していることが分かる。

【0023】比較材であるNo. 9のNi-Cuでも本発明品の範囲内にあるNi-Cu-Tiと比較すると、耐酸性が劣ることが分かる。さらに、本発明の組成範囲のBを添加したNo. 10～14では、Ni-Cu-Ti系でTi、Cuの含有量が同程度であるNo. 3と比較して、耐酸性が向上しているか、あるいは同じ値となっている。特に好ましい組成範囲にあるNo. 11とNo. 12ではCrと同じ値となっている。このことからBを添加する事により耐食性が向上することが分かる。

【0024】

【発明の効果】従来からブラックマトリクスとして用いられているCrを変更して、本発明のNi-Cu-Ti系のブラックマトリクスを使用して薄膜のエッチング加工などを行う事により、六価Crの発生なく液晶のカラーフィルタなどの生産が可能になる。このことは、近年懸念されている環境問題を解決するためには重要である。